

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-247381

(43)Date of publication of application.: 11.09.2001

(51)Int.Cl. C04B 38/00
B01D 39/20
C04B 35/573
C04B 35/565
C04B 38/06

(21)Application number : 2000-056928 (71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

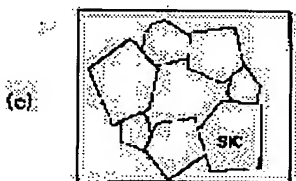
(22)Date of filing : 02.03.2000 (72)Inventor : KAWAI CHIHIRO

(54) POROUS SILICON CARBIDE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous SiC having high porosity, mechanical strength and thermal conductivity, provide its production process and provide various filters having excellent permeation performance using the porous SiC.

SOLUTION: Si powder is mixed with C powder to obtain a mixture having an Si powder content of 30-61 wt.%. The mixture is sintered and the carbon remaining in the sintered material is eliminated by heating to obtain a porous SiC having a porosity of 61-75% and containing a three-dimensional skeleton texture composed of hexagonal α -SiC particles bonded with each other by sintering necking. Since the porous SiC has high porosity and permeation performance as well as high strength and high thermal conductivity, it is suitable as a filter for liquid filtration and a particulate filter.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247381

(P2001-247381A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 4 B 38/00	3 0 3	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z 4 D 0 1 9
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 4 G 0 0 1
C 0 4 B 35/573		C 0 4 B 38/06	F 4 G 0 1 9
35/565		35/56	1 0 1 U
38/06			1 0 1 X
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-56928(P2000-56928)

(22) 出願日 平成12年3月2日(2000.3.2)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 河合 千尋

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100083910

弁理士 山本 正緒

Fターム(参考) 4D019 AA01 AA03 BA05 BB06 BB07

BD01 CA03 CB06

4G001 BA60 BA62 BA71 BB22 BB60

BC71 BD03 BD14 BD36 BE02

BE11 BE33 BE34

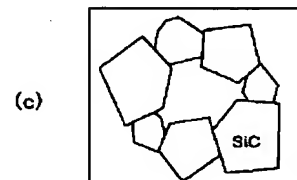
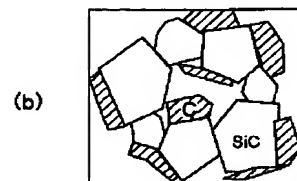
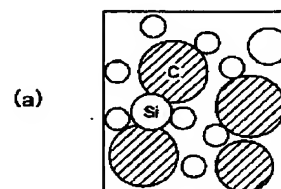
4G019 FA01 FA11 KA04

(54) 【発明の名称】 S i C系多孔体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い気孔率を有すると共に、機械的強度や熱伝導率にも優れたS i C系多孔体とその製造方法を提供し、このS i C系多孔体を用いて透過性能に優れた各種フィルターを提供する。

【解決手段】 S i粉末量が30～61重量%となるようにS i粉末とC粉末を混合し、その成形体を焼結後、焼結体に残留する炭素を加熱消失させて、六角板状の α 型S i C粒子が焼結ネックングした三次元骨格組織を持ち、気孔率が61～75%のS i C系多孔体を得る。このS i C多孔体は、高气孔率を持ち、透過性能に優れると共に、高強度で高熱伝導率であるため、液体濾過用フィルター及びパティキュレートフィルターとして好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 六角板状の α 型 SiC 粒子が焼結ネッキングした三次元骨格組織を持ち、気孔率が 61~75%であることを特徴とする SiC 系多孔体。

【請求項 2】 炭素成分を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の SiC 系多孔体。

【請求項 3】 平均細孔径が 0.1~200 μm であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の SiC 系多孔体。

【請求項 4】 JIS 準拠の 3 点曲げ強度が 100 MPa 以上であることを特徴とする、請求項 1~3 のいずれかに記載の SiC 系多孔体。

【請求項 5】 20°C での熱伝導率が 15 W/m·K 以上であることを特徴とする、請求項 1~4 のいずれかに記載の SiC 系多孔体。

【請求項 6】 請求項 1~5 のいずれかの SiC 系多孔体からなる液体濾過用フィルター。

【請求項 7】 請求項 1~5 のいずれかの SiC 系多孔体からなる自動車ディーゼルエンジンの排気ガス浄化用パティキュレートフィルター。

【請求項 8】 請求項 1 又は 2 の SiC 系多孔体の製造方法であって、Si 粉末と炭素粉末を Si 粉末量が全体の 30~65 重量%となるように混合し、その成形体を不活性ガス雰囲気中において温度 2000~2400°C で熱処理して SiC と炭素からなる焼結体を得た後、この焼結体を酸素含有雰囲気中において 300°C 以上に加熱して炭素成分の全部又は一部を消失せしめることを特徴とする前記 SiC 多孔体の製造方法。

【請求項 9】 Si 粉末及び炭素粉末中の Fe 又は Al の不純物量が 100 ppm 以下であることと特徴とする、請求項 8 に記載の SiC 系多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、食品や医薬品の分野での濾過や自動車の排気ガス中の浮遊物除去等に使用されるセラミックスフィルター材料、特に耐熱性が高く、高強度で、透過性能に優れた SiC 系多孔体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】各種セラミックスの中でも炭化ケイ素 (SiC) は、高強度、高靱性、高耐熱衝撃性、耐薬品性を持つ構造用セラミックス材料であり、最近では各種のフィルタ材料として注目されている。その主な用途は、食品や医薬品分野をはじめ、半導体洗浄液のリサイクルと排液処理等に使用する液体濾過用フィルターや、自動車ディーゼルエンジンの排気ガス浄化用のパティキュレートフィルター等に向けられている。

【0003】液体濾過用フィルターの場合には、処理液中の微細な粒子の捕集能力並びに液の透過処理能力の向上と共に、処理液に対する高い耐食性が要求される。ま

た、パティキュレートフィルターの場合には、処理ガス中の微細なパティキュレートの効率的な捕集並びに有害ガスの分離能力の向上と共に、高温ガス下での耐熱性及び耐食性が要求される。このため、耐食性及び耐熱性に優れたセラミックスを用い、その気孔率を上げると共に、平均細孔径や孔径部分の構造を改良する試みがなされている。

【0004】また、このようなセラミック多孔体には、フィルター等として使用する際に、形状保持のための機械的な強度が備わっている必要がある。更に、排気ガス浄化用パティキュレートフィルターでは、フィルター自体の昇温による基本性能の劣化を抑えるために、高い熱伝導性を有することも求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記したセラミックスフィルター材料として、SiC 粒子を焼結して骨格構造化した SiC 多孔体が提案されている。この SiC 多孔体をフィルターとして用いる場合、まず第 1 に高い透過性能が要求される。フィルターの透過性能は、それを構成する SiC 多孔体の気孔率が高いほど高くなる。しかし、SiC 多孔体の気孔率を高くすると、機械的な強度が低下して破損しやすくなり、熱伝導率も低下するという問題があった。

【0006】三次元骨格構造を持つ SiC 多孔体の製法として、Al-SiC 複合材料用としてはあるが、「粉体粉末冶金協会講演概要集 (平成 11 年度秋期大会)」第 255 頁に記載された方法がある。この方法では、SiC 粉末をバインダーと共に成形して、不活性ガス中にて 2000°C 以上の高温で焼成する。この焼成によって、SiC 粒子の一部が昇華してガス化し、SiC として再折出するときに、SiC 粒子同士が焼結して骨格構造化した SiC 多孔体が得られる。

【0007】しかしながら、このような方法で製造された三次元骨格構造を持つ SiC 多孔体は、気孔率に上限があり、せいぜい 60% までの気孔率しか得られない。そのため、液体濾過用フィルターとしても、パティキュレートフィルターとしても、十分満足すべき透過性能が得られなかった。

【0008】本発明は、かかる従来の事情に鑑み、高い気孔率を有すると共に、機械的強度や熱伝導率にも優れた SiC 系多孔体、及びその製造方法、並びにこの SiC 系多孔体を用いて、透過性能に優れた液体濾過用フィルターやパティキュレートフィルターを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明が提供する SiC 系多孔体は、六角板状の α 型 SiC 粒子が焼結ネッキングした三次元骨格組織を持ち、気孔率が 61~75%であることを特徴とする。また、本発明の SiC 系多孔体は、炭素成分を含むことが

できる。

【0010】また、上記本発明のSiC系多孔体は、平均細孔径が $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ であること、JIS準拠の3点曲げ強度が 100MPa 以上であること、又は 20°C での熱伝導率が $15 \text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上であること等の特性を備えている。

【0011】上記本発明のSiC系多孔体の製造方法は、Si粉末と炭素粉末をSi粉末量が全体の30～65重量%となるように混合し、その成形体を不活性ガス雰囲気中において温度 $2000 \sim 2400^\circ\text{C}$ で熱処理してSiCと炭素からなる焼結体を得た後、この焼結体を酸素含有雰囲気中において 300°C 以上に加熱して炭素成分の全部又は一部を消失せしめることを特徴とする。

【0012】更に、本発明は、上記のSiC系多孔体からなる液体濾過用フィルター、及び自動車ディーゼルエンジンの排気ガス浄化用パティキュレートフィルターを提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明者は、既に特願平11-369086号において、優れた機械的強度と高い熱伝導率を有するSiC多孔体及びその製造方法を提案した。この方法は、従来のごとくSiC粉末を高温で焼成するのではなく、原料粉末としてSi粉末と炭素粉末を用い、特にSi粉末が原料粉末全体の71～73重量%となるように混合して、不活性ガス雰囲気中にて $2000 \sim 2400^\circ\text{C}$ の高温で焼成するものである。

【0014】この方法において、Siと炭素はSiが昇華する高温で反応して、SiCを形成する。即ち、Siが溶融する 1450°C 付近で反応が始まり、液相のSiと炭素が反応してSiC化する。この時点では結晶系が立方晶系の3C型SiCが生成するが、更に温度が上がると、生成した3C型SiCは六方晶系の6H型SiC(α 型SiC)に転化して、六角板状のSiC結晶となる。このSiCの六角板状結晶の生成と同時に、このSiC粒子が焼結ネッキングして三次元骨格構造が形成されるのである。

【0015】しかしながら、この特願平11-369086号による方法も主にAl-SiC複合材料を前提にしたものであるため、得られたSiC多孔体は機械的強度と熱伝導率には優れているものの、その気孔率は低いものであった。即ち、Si粉末と炭素粉末の混合原料粉末中におけるSi粉末量を全体の71～73重量%とすることにより、余剰のSiがガスとなってSiC粒子同士を強固に焼結ネッキングさせる働きをするが、得られるSiC系多孔体の気孔率は30～60%に過ぎない。

【0016】これに対して、本発明においては、Si粉末と炭素粉末をSi粉末量が全体の30～65重量%となるように混合する。これにより、図1(a)に示すように成形体中に過剰の炭素が存在し、この過剰な炭素は熱処理後も図1(b)に示すごとく未反応のまま残存し

てSiC-C系焼結体が得られる。これを更に酸素含有雰囲気中で加熱して、図1(c)に示すように炭素成分を全部又は一部消失させることによって、比較的大きな細孔が現れ、気孔率の高いSiC系多孔体を得ることができる。

【0017】Si粉末と炭素粉末の混合原料粉末中におけるSi粉末の割合が低いほど、未反応の炭素が多くなるため、最終的に炭素成分を殆ど消失させたSiC系多孔体の気孔率は高くなる。しかし、Si粉末の割合が30重量%未満では、熱処理により生成するSiCが少なくなり、SiC結晶同士が強固に結合することができないため、得られるSiC系多孔体の強度が低下してしまう。一方、Si粉末の割合が65重量%を越えると、炭素成分が少なくなって、気孔率の向上が殆ど期待できない。

【0018】本発明によるSiC系多孔体の気孔率は、上記混合原料粉末中のSi粉末量以外に、成形体作製時における成形体の気孔率の制御や、炭素消失処理の程度等によっても変化する。成形体の気孔率が高いほど、最終的なSiC系多孔体の気孔率も高くなることは当然である。尚、成形体の気孔率は成形時の圧力を調整することによって制御できるが、気孔率を高めるため成形圧力を小さくしすぎると、後の処理中に崩壊しやすいので注意を要する。また、同じSi粉末量の場合、炭素の消失量を多くするほど、SiC系多孔体の気孔率が高くなる。

【0019】原料粉末であるSiC粉末と炭素粉末については、含まれる不純物元素が少ないほど、高熱伝導化のために好ましい。特に、SiC粉末と炭素粉末中のAlとFeを、それぞれ 100ppm 以下に低下させることで、より一層高熱伝導率のSiC系多孔体が得られる。また、炭素粉末の平均粒径が大きくなるほど、得られるSiC系多孔体の平均細孔径が大きくなるが、その一方で強度は低下する。尚、SiC粉末は昇華してガス化するので、その粒径に制限はない。

【0020】Si粉末と炭素粉末の混合原料粉末は、成形体とした後、不活性ガス雰囲気中で熱処理して焼結する。成形圧力が小さいほど成形体の気孔率を大きくできるが、成形体が崩壊しやすくなるので注意を要する。また、成形は真空中で行うことが好ましい。焼結温度は 2000°C 以上が必要であり、 2000°C 未満では焼結が進行しない。また、焼結温度が 2400°C を越えると、SiCの昇華が激しくなるため収率が低下する。焼結時の不活性ガス雰囲気としては、アルゴンが好ましい。アルゴン中で熱処理することによって、生成したSiC結晶中に含まれる積層欠陥が消滅しやすくなり、得られるSiC系多孔体の熱伝導率が高くなるためである。

【0021】この熱処理により得られるSiC-C系焼結体は炭素成分を含むので、次に、酸素含有雰囲気中、好ましくは大気中で加熱して、炭素成分の全部又は一部

をCO₂ガスとして消失させる。加熱温度は300℃以上が必要であり、SiC系多孔体中に意図的に炭素成分を残したい場合には低温が好ましい。温度が高いほど炭素が消失しやすいが、1500℃を越えるとSiC自体が酸化して、熱伝導率が低下するため好ましくない。通常は、500℃程度の温度で数時間加熱すれば、炭素成分は全て消失する。

【0022】このようにして得られた本発明のSiC系多孔体は、気孔率が61～75%にまで改善され、平均細孔径は0.1～200μmの範囲となる。また、従来のSiC粉末を成形及び焼結して作製したSiC多孔体に比べ、SiC粒子同士がランダムに絡み合って強固に結合しているため機械的強度が高くなり、原料粉末の平均粒径を小さく制御すること等により、JIS準拠の3点曲げ強度が100MPa以上のSiC系多孔体を得ることができる。尚、SiC-C系焼結体中に残存する炭素成分は主にSiC結晶表面に生成するため、炭素成分を消失させても強度の低下が少ない。

【0023】更に、本発明のSiC系多孔体は熱伝導率が高く、原料粉末中の不純物量の制御等により、優れたものでは20℃での熱伝導率で15W/m・K以上となる。即ち、一般に六角板状のα型SiC結晶の熱伝導率は結晶軸方向に依存して変化し、板状面と垂直なc軸方向には熱伝導率が小さく、板状面に平行なa軸方向には高い。経験的には、c軸方向の熱伝導率はa軸方向の0.7倍程度である（High Temperatures-High Pressures, 1997, vol. 29, pages73-79参照）。このような理由により、本発明のSiC系多孔体では、図2に示すように、主として六角板状のα型SiC結晶の板状面に沿*

*って熱が伝導するため、高い熱伝導率が得られるものと考えられる。

【0024】このように、本発明のSiC系多孔体は、六角板状のα型SiC粒子が焼結ネッキングした三次元骨格組織を有し、機械的強度が高く、耐熱性及び耐食性を有すると共に、高い気孔率を有するので、高透過性能の各種フィルターとして利用できる。特に、液体濾過用フィルターや、自動車ディーゼルエンジンの排気ガス浄化用パティキュレートフィルターとして有効である。

【0025】しかも、本発明のSiC系多孔体からなるフィルターは、六角板状のSiC結晶が互いに絡み合いながら強固に結合している三次元骨格構造の組織を持つため、水銀圧入法で測定した見掛けの細孔径よりも小さな粒径の粒子を捕集することができる。また、熱伝導率が高いため、ディーゼルエンジンの排気ガス浄化用パティキュレートフィルターとして用いたとき、捕集した煤などを効率よく燃焼させることができる。

【0026】

【実施例】実施例1

下記表1に示す試料1～7として、平均粒径0.1μm又は200μmの市販黒鉛粉末と、平均粒径0.2μm又は36μmのSi粉末とを、Si粉末量が30～71重量%の組成となるように混合した。比較のため、試料8～12では、原料粉末として平均粒径0.1μm又は200μmのSiC粉末を用いた。尚、SiC粉末と黒鉛粉末中に含まれる不純物のAlとFeの量は、表1に示したとおりである。

【0027】

【表1】

試料	Si粒径	C粒径	Al量(ppm)		Fe量(ppm)		Si粉量	混合原料 粉末比重
	(μm)	(μm)	Si粉	C粉	Si粉	C粉	(wt%)	
1*	0.2	0.1	120	120	110	110	30	2.214
2	0.2	0.1	120	120	110	110	30	2.214
3	0.2	0.1	120	120	110	110	50	2.212
4*	0.2	0.1	120	120	110	110	71	2.208
5	36	200	12	10	20	10	50	2.212
6	36	200	12	10	20	10	60	2.209

7～10* 平均粒径0.1μmのSiC粉末

11* 平均粒径200μmのSiC粉末

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0028】上記表1に示す試料1～6の各混合原料粉末を用い、下記表2に示すように、温度1100℃の真空中にて各種の成形圧力で成形体とし、次に1気圧のArガス雰囲気中において2200又は2300℃で熱処理することにより焼結した。得られた各焼結体の密度と気孔率を、成形体の密度と気孔率と共に、下記表2に示した。また、比較例の試料7～11についても、下記表※

※2に示す条件以外は上記と同様に成形及び焼結して、従来のSiC焼結体（そのままSiC多孔体となる）を製造し、成形体及び焼結体について上記と同様に評価した。

【0029】

【表2】

試料	成形圧 (MPa)	成形体密度 (g/cm ³)	成形体 気孔率(%)	焼結温度 (℃)	焼結体密度 (g/cm ³)	焼結体 気孔率(%)
1*	120	1.35	39	2300	1.20	53

	7					8
2	550	1.80	19	2300	1.90	25
3	120	1.42	36	2300	1.44	49
4*	120	1.50	32	2300	1.75	46
5	120	1.42	36	2200	1.44	49
6	120	1.45	34	2200	1.65	47
7*	30	成形時崩壊				
8*	60	成形時崩壊				
9*	100	1.30	59	2300	1.30	59
10*	320	1.80	44	2300	1.80	44
11*	420	1.60	50	2200	1.60	50

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0030】その後、上記試料1～6の各焼結体について、炭素を消失させるため500℃の大気中において2時間加熱して、それぞれSiC多孔体を得た。得られた各SiC多孔体について、密度と気孔率、平均細孔径、20℃での熱伝導率、3点曲げ強度を測定し、その結果を下記表3に示した。また、試料7～11のSiC多孔*

*体（上記炭素消失のための加熱処理なし）についても、同様の測定を行った結果を表3に併せて示した。尚、試料7～11のSiC多孔体の密度と気孔率は、前記表2に示す各焼結体のそれらと同じである。

【0031】

【表3】

試料	密度 (g/cm ³)	気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	熱伝導率 (W/m·K)	曲げ強度 (MPa)
1*	加熱時崩壊のため測定不能				
2	0.80	75	0.11	15	77
3	1.04	68	0.23	21	103
4*	1.75	45	0.18	13	220
5	1.04	68	186	43	19
6	1.25	61	170	67	27
7*	成形時崩壊のため測定不能				
8*	成形時崩壊のため測定不能				
9*	1.30	59	0.20	14	70
10*	1.80	44	0.16	2	99
11*	1.60	50	180	23	10

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0032】上記表3から分かるように、本発明の実施例によるSiC多孔体は、高い気孔率を有すると共に、優れた機械的強度と熱伝導率を備えている。しかし、強度を高めると熱伝導率が低下し、逆に熱伝導率を高めると強度が低下しやすい傾にある。また、SiC粉末を用いた比較例では、高气孔率を得るために成形圧力を低下させると、成形後に崩壊しやすくなる。崩壊しなかった試料でも、得られたSiC多孔体の強度及び熱伝導率が低かった。

【0033】実施例2

上記実施例1の各SiC多孔体を用いて、外径8mm、肉厚0.2mm、長さ5mmに切り出し、その一端を樹脂で封止してパイプ状フィルターを作製した。この各パイプ状フィルターを用いて以下の実験を行い、その結果を下記表4に示した。ただし、この実施例2の試料番号※

※、実施例1の各多孔体の試料番号に合わせてある。

尚、試料1、7、8は途中で崩壊したため、これらの実験は行っていない。

【0034】(1) パイプ状フィルターの内部から外部へ、粒径0.05～200μmの各ポリエチレン粒子の懸濁液（濃度10ppm）100mlを圧力0.1MPaで濾過させ、粒子の捕集率を測定した。

(2) パイプ状フィルターの内部から外部へ、純水を圧力0.1MPaで連続供給して、透過流量を測定した。

(3) 上記実験(1)で粒子を捕集後、フィルターの両端部に100Wの電力を印加して通電発熱させ、捕集されたポリエチレン粒子が完全に燃焼し終えるまでの燃焼時間を測定した。

【0035】

【表4】

試料	粒子の捕集率(%)				透過流量 (l/sec/m ²)	燃焼時間 (sec)
	0.05μm	0.1μm	40μm	200μm		
2	100	100	100	100	0.24	55
3	100	100	100	100	0.22	26

	9					10
4*	100	100	100	100	0.17	16
5	0	0	100	100	5450	11
6	0	0	100	100	3200	8
9*	25	41	100	100	0.06	54
10*	35	45	100	100	0.05	26
11*	0	0	21	100	770	19

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0036】本発明のSiC多孔体から作製したフィルターは、従来のSiC粒子を焼結した多孔体で作製したフィルターに比べて、透過性能に優れていることが分かる。また、本発明のSiC多孔体は熱伝導率が高いため、捕集したポリエチレン粒子の燃焼時間が短く、それ故にディーゼルエンジン用のパティキュレートフィルタとして有効であることが分かる。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、炭素を過剰に配合したSi粉末と炭素粉末の成形体から、炭素が残留するSiC-S系統結体を作製し、これを加熱処理して炭素を消失させることにより、気孔率の高いSiC系多孔体を得ることができる。また、このSiC系多孔体は、熱伝導率の高い六角板状のSiC結晶粒子が強固に結合した骨格構造を有するので、高い強度と高い熱伝導率とを併せ*

*持っている。

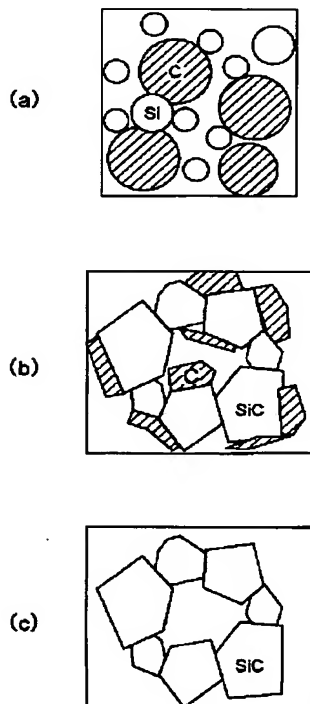
【0038】従って、本発明のSiC系多孔体をフィルターとして用いると、透過性能に優れると同時に、水銀圧入法により測定される平均細孔径よりも小さな粒子を捕集することができる。また、熱伝導率が高いため、捕集した煤などを効率よく燃焼させることができるので、ディーゼルエンジンの排気ガス浄化用パティキュレートフィルターとして好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のSiC系多孔体の製造過程を説明する概略図であり、(a)は成形体の状態、(b)はSiC-C焼結体の状態、及び(c)はSiC系多孔体の状態を示している。

【図2】本発明のSiC多孔体を熱が伝わる状態を説明する概略図である。

【図1】



【図2】

